

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-261341

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)11月19日

C 08 L 33/02
A 61 K 7/00
9/707167-4J
7306-4C
6742-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 含水弾性体組成物

⑮ 特 願 昭60-103350

⑯ 出 願 昭60(1985)5月15日

⑰ 発 明 者 今 野 真 之 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 佐々木 廣 昭 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 野 村 要 一 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日東電気工業株式会社 茨木市下穂積1丁目1番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 西 藤 征彦

明 細 書

1. 発明の名称

含水弾性体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記のA成分5～30重量％、B成分0.1～30重量％、C成分5～50重量％、D成分30～80重量％を含有することを特徴とする含水弾性体組成物。

(A) 重量平均分子量が 5×10^5 以上で化学量論的中和率50～100％のポリアクリル酸一価塩。

(B) 吸水性ポリマー。

(C) 水。

(D) 多価アルコール。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は消炎、鎮痛用ハツブ剤、バツク美容法に用いるバツク剤等に用いられる含水弾性体組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

ハツブ剤やバツク剤等に用いられる含水弾性体組成物は、一般に、トラガントゴム、カラヤゴム、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、マンナン、ゼラチン、ペクチン等の天然水溶性高分子またはポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の合成高分子をゲルの骨格とする含水ゲルを基剤として構成されている。この場合、上記天然水溶性高分子や合成高分子自体からなるゲルの骨格が弱いときには、金属塩を用いた外部架橋或多官能性単量体を用いた内部架橋によりゲルの骨格を強固にすることが行われている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記のように、従来は、ハツブ剤、バツク剤等の基剤として、含水ゲルが用いられており、その骨格は天然水溶性高分子もしくは合成高分子により構成されている。しかしながら、天然水溶性高分子は天然物であるため、品質が安定せず、また混入物による汚染や不純物による劣化等の現象が生ずる。これに対して、合成高分子は、合成物で

あるため、上記のような問題を有していない。しかし、一般に合成高分子は、凝集性に欠けるため、それを用いると、ゲルの骨格が弱くなり、架橋処理する必要が生じ、金属塩架橋や多官能性単量体による架橋が行われている。ところが、前者によれば離水現象が生じ、後者によれば未反応単量体が残存するという難点がある。

これらを勘案すると、含水ゲルの骨格成分としては、天然水溶性高分子を用いることは妥当でなく、合成高分子物質であつて、架橋しないでもそれ自身優れた凝集性を有しているものを用いることが望ましい。しかしながら、このように高凝集性のものは、水分を均一に含有させることが困難であり、これに各種イオン性基を導入したり、界面活性剤を添加したりする等、従来から行われている水分均一保持方法を応用しても、やはり水の均一含有を実現できないのであり、これを解決しない限り高凝集性の合成高分子物質を使用することができないのである。

この発明は、このような事情に鑑みなされたも

ので、高凝集性の合成高分子物質を用い、水を主要成分とする液体を均一な状態で含有している含水弾性体組成物を提供することを目的とする。

(目的を達成するための手段)

上記の目的を達成するため、この発明の含水弾性体組成物は、下記のA成分5～30重量%、B成分0.1～30重量%、C成分5～50重量%、D成分30～80重量%を含有するという構成をとる。

(A) 重量平均分子量が 5×10^5 以上で化学量論的中和率50～100%のポリアクリル酸一価塩。

(B) 吸水性ポリマー。

(C) 水。

(D) 多価アルコール。

すなわち、本発明者らは、含水ゲルの構成成分として優れた特性を有するポリアクリル酸塩(合成高分子物質)を中心に研究を重ねた結果、特定の中和率をもつ高重合度のものの一価塩は、分子鎖が長く互いによく絡み合うため架橋処理しなく

ても強靱なゲルの骨格を形成でき、また親水性の点でも好ましい結果が得られることを見いだした。しかしながら、このものは、やや水の均一保持の点で物足りないため、さらに研究を重ねた結果、これと、吸水性ポリマーとを特定割合で組み合わせ、さらにゲルの骨格間に保持する液体として、水と多価アルコールとを特定割合で混合したものをを用いると初期の目的が達成できることを見だし、この発明に到達したのである。

この発明の含水弾性体組成物は、ゲルの骨格間に保持される液体が水を主要成分とするものであつて本質的に含水ゲルであり、重量平均分子量が 5×10^5 以上で化学量論的中和率が50～100%のポリアクリル酸一価塩と吸水性ポリマーと水と多価アルコールとを用いて得られる。

上記ポリアクリル酸一価塩は、上記のように重量平均分子量が 5×10^5 以上であることが必要である。好ましいのは 1×10^6 以上であり、最も好ましいのは 3×10^6 以上のものである。重量平均分子量が 5×10^5 未満のものは、含水ゲ

ルの骨格が弱くなり、弾性体全体の保形性が悪く流動性の大きな組成物となり、これを被着体へ貼着した後剥離する時に糊残り現象を生ずるようになるからである。また、生成含水弾性体組成物を高弾性化する目的のためにも上記のような高分子量のものを用いる必要がある。

この発明では、特にポリアクリル酸塩の中でも、有効な親水性を有する一価塩を用い、かつその化学量論的中和率が50～100%のものを用いるのである。化学量論的中和率が50%未満のものは凝集性に欠け、得られる含水弾性体組成物の流動性が大きくなり、保形性を必要とする用途に使用できなくなるからである。このポリアクリル酸一価塩は、通常の方法、例えば予め中和したアクリル酸一価塩の単独重合体もしくはアクリル酸との共重合体、さらにはアクリル酸を重合してポリアクリル酸としたのち各種アルカリで中和する等によつて製造したものを用いることができる。

このようなポリアクリル酸一価塩の代表例としては、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカ

リ金属塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエタノールアミンのようなアルカノールアミン塩、アンモニウム塩等があげられ、単独でもしくは併せて使用することができる。

上記ポリアクリル酸一価塩とともに用いる吸水性ポリマーは、上記ポリアクリル酸一価塩の、水の均一保持性を補うために用いるものであり、これを使用することにより、機械的強度が高く、皮膚に貼着しても糊残りせず、しかも皮膚に対する接着力の高い含水弾性体組成物が得られるようになる。この種、吸水性ポリマーの代表例としては、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体、アクリル酸ソーダー-アクリルアミド共重合体、ビニルアルコール-マレイン酸エステル共重合体、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体、セルロース-アクリル酸共重合体およびその塩、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、架橋ポリエチレンオキサイド、イソブチレン-マレイン酸共重合体架橋物、カルボキシメチルセルロースのカルシウム

塩、自己架橋型ポリアクリル酸(塩)等があげられ、単独でもしくは併せて使用することができる。上記自己架橋型ポリアクリル酸(塩)は、通常のポリアクリル酸(塩)が直鎖型であるのに対し、アクリル酸アルカリ金属塩を架橋剤の存在下に重合させることによって得られた架橋構造のものである。これらの吸水性ポリマーのなかでもビニルアルコール-アクリル酸共重合体を用いると好結果が得られるのである。

この発明で用いられる多価アルコールは、上記ポリアクリル酸一価塩を溶解せず、均一に分散させるようなものが好適である。この好適なものを例示すると、グリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレン-プロピレングリコール共重合体等があげられる。これらの多価アルコールは、単独で用いてもよいし、二種以上を用いても支障はない。上記例示の多価アルコールは、実質的に上記ポ

リアクリル酸一価塩を溶解せず均一に分散するものである。ここで、ポリアクリル酸一価塩を実質的に溶解せず、均一に分散させるとは、上記ポリアクリル酸一価塩のなかの一部低分子量部分は溶解しても大部分が多価アルコールに対して不溶性であつて分散するという意味である。

上記多価アルコールと共に用いられる水としては、特に限定するものではなく、通常、含水ゲルの製造に使用される水を用いることができる。

この発明の含水弾性体組成物は、製造中にかなり高いゴム弾性を呈するようになるため、ニーダー、コニーダー、ニーダールーダー、アジホモミキサー、ブラネタリーミキサー、二軸混練機等を用い、剪断応力をかけて製造することが好結果をもたらす。例えば、上記多価アルコールを室温以上、好ましくは80℃近傍の温度に加温して粘性を低下させて流動性を増大させ、その状態で上記ポリアクリル酸一価塩と吸水性ポリマー等を添加して充分に分散させる。この場合、多価アルコールの使用量は、得られる含水弾性体組成物中に多

価アルコールが30～80重量%(以下「%」と略す)含有されるように調整することが必要であり、また上記ポリアクリル酸一価塩の添加量は、得られる含水弾性体組成物中にポリアクリル酸一価塩が5～30%含有されるように調整することが必要である。また、吸水性ポリマーの添加量も得られる含水弾性体組成物中に吸水性ポリマーが0.1～30%含有されるように調整することが必要である。これらの量的関係をいづれも満足させなければ強靱なゲル骨格を有し、かつその骨格間に水等が均一に保持されている含水弾性体組成物が得られなくなる。つぎに、上記のようにしてポリアクリル酸一価塩および吸水性ポリマーを添加したのち、この混合液に対して水を徐々に滴下するかもしくは一括添加して混合し溶解・含有させる。この水は上記多価アルコールとともに、ゲルの骨格間に保持されるものである。上記のように水を上記混合液に添加混合する場合において、上記混合液の温度を、ポリアクリル酸塩の均一分散化を促進するために、ポリアクリル酸塩および

吸水性ポリマーを多価アルコールに混合するときの温度以上の温度であつて水の沸点以下の温度、具体的には100℃以下の温度好ましくは90℃近傍の温度に維持し、かつ高剪断応力をかけながら混合する。ポリアクリル酸塩は高分子電解質であり、この発明ではそのなかでも特に高分子のものをを使用するため、上記のように、上記混合物に水を添加するとその水分散性が著しく悪くなる。そこで、上記のように加温し、かつ剪断応力をかけながら水を添加しポリアクリル酸塩の強制均一分散化を図るのである。この場合、水を一括添加すると、部分的に粘性が高まるので剪断応力による強制分散の手段を講じてもポリアクリル酸一価塩等の不均一分散がみられるようになるため、一括混合よりも滴下することが好ましい。特に水の使用量が5%未満になるとポリアクリル酸一価塩が十分に膨潤可溶化しないため、均一分散がなされず透明なゲル体が生じなくなる。また、50%を超えると弾性体としての物理特性が低下して流動性を生じるとともに、保形性および耐離水性が

しくはその塩のようなポリカルボン酸類、ニカワ、デキストリン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、メチルセルロース等があげられる。これらは単独で用いてもよいし、併せて用いてもよい。これらを使用する場合には、この発明の含水弾性体組成物100重量部に対して1~10重量部添加することが好結果をもたらす。

また、この発明の含水弾性体組成物には、その製造中に、カオリン、チタン白、炭酸カルシウム、無水ケイ酸、含水ケイ酸、パーライト、クレー、各種金属粉末等の無機質充填剤や顔料、染料等の着色剤ならびに老化防止剤、防腐剤、抗炎症剤、イオン解離性無機電解質等の添加剤を配合しても支障はない。

場合によつては、上記含水弾性体組成物のゲル強度、保形性、耐離水性を向上させるため、成形加工時に架橋剤を添加してもさしつかえはない。このような架橋剤の代表例としては、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレング

リコールグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等の、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物(エポキシサイド)等の架橋剤があげられる。これらの架橋剤を使用する場合には、架橋反応が進行すると含水弾性体組成物を加熱溶解させることが難しくなり、押出加工等による成形が困難になる恐れがあるため、上記架橋剤の添加時期は含水弾性体組成物を成形加工する際、すなわち、加熱溶解するときに添加することが好適である。

このようにして、この発明の含水弾性体組成物が得られる。この含水弾性体組成物は、使用目的に応じて所望の形状に形成されるが、その場合の成形手段としては、一軸押出機、二軸押出機のような剪断応力を付与する装置を使用し、その吐出口にダイスを付設して上記含水弾性体組成物を加熱溶解し連続押出成形することが可能である。

なお、上記のようにして得られる含水弾性体組成物をシート状やフィルム状に成形して被着体に貼着するような用途に用いる場合には、上記の製造工程において、粘着性付与剤を添加することができる。これらの粘着性付与剤の代表例としては、イソプレン-マレイン酸共重合物、ブタジエン-マレイン酸共重合物、ビニルエーテル-マレイン酸共重合物、スチレン-マレイン酸共重合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸との共重合物および上記例示の共重合物の塩があげられ、それ以外にポリアクリル酸も

リコールグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等の、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物(エポキシサイド)等の架橋剤があげられる。これらの架橋剤を使用する場合には、架橋反応が進行すると含水弾性体組成物を加熱溶解させることが難しくなり、押出加工等による成形が困難になる恐れがあるため、上記架橋剤の添加時期は含水弾性体組成物を成形加工する際、すなわち、加熱溶解するときに添加することが好適である。

(発明の効果)

この発明の含水弾性体組成物は、上記のように高重合度のポリアクリル酸一価塩であつて、特定の中和率の一価塩を用いており、架橋剤を用いなくても強靱なゲル骨格を形成でき、しかも吸水性ポリマー、多価アルコールの併用により水を主要成分とする液体を均一にゲル骨格間に保持しうるため、従来のような、架橋剤の使用に起因する離水現象や未反応単量体の残存等の問題を生じず、

ハップ剤やバツク剤等の基材として最適な特性を有するようになる。特に、この含水弾性体組成物は、上記ポリアクリル酸一価塩等の分子の分子間、分子内水素結合等による分子鎖の絡み合いによりゲルの骨格が形成されていると考えられ高温加熱によつて上記水素結合が切断を起こし、それによつて含水弾性体組成物が流動性を有するようになり、押出加工等の成形が容易にできるようになる。このように、高温加熱によつて流動性を有するようになることがこの発明の含水弾性体組成物の大きな特徴である。すなわち、この発明の含水弾性体組成物は、溶媒によつて溶液状態としたのち、塗工・乾燥しシート状化して形成されるという従来の含水弾性体組成物とは異なり、加熱によつて容易に押出成形することができるため、従来のものに比べて乾燥工程が省略でき、高速塗工が可能となる、生産時における切断後のエッジ部の再利用が可能になる等の多くの付随的効果が得られるようになる。

そのうえ、この発明の含水弾性体組成物は、ゲ

ルの骨格間に保持される液体が、水と多価アルコールの混合液であり、これらがゲルの骨格を構成する上記高分子物に結合した状態となつているため、含水弾性体全体を -40°C の温度下に3日間程度保存した場合でも上記ゲル中の水分が凍結せず、保冷剤としても有用である。

特に、この発明の含水弾性体組成物において、吸水性ポリマーとしてビニルアルコール-アクリル酸共重合体を用いたものは高温によるだれがない、貼着性が極めて高い、機械的強度が高く保形性に優れる等の実用上優れた効果を有しており、各種の用途に好適に使用しうるのである。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

〔実施例1、比較例1〕

下記の第1表に示す原料を用い、つぎのようにして含水弾性体組成物を製造した。すなわち、多価アルコールをニーダーに入れて 80°C 程度の温度に加温し、そこにポリアクリル酸一価塩を次表に示す量だけ添加して充分攪拌混合し、つぎにこ

の混合液の温度を 90°C に昇温させ、次表に示す水を滴下した。そして、得られた含水弾性体組成物について皮膚接着力、糊残り、高温時のだれ、100%モジュラスの各試験を行つた。その結果を同表に併せて示した。第1表において、Na⑩～Na⑭が実施例を示し、Na1～Na5およびNa17～Na23は比較例を示している。

(以下余白)

第 1 表

	1	2	3	4	5	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	17	18	19	20	21	22	23
100%中和 PAA・Na OH(100万)	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	12	15	4	31	15	15	8	7	15
70%中和 PAA・Na OH(100万)	—	15	—	15	25	12	12	12	12	12	12	12	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100%中和 PAA・Na OH(100万)	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリン	65	65	65	75	55	65	65	65	65	65	65	65	67	80	80	20	70	30	35	29	81	79	19
水	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	14.9	5	50	23	29	19	41	8	4	51
吸水性ポリマー	架橋型ポリアクリル酸	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	0.1	3	15	3	10	31	15	3	10	15
	ビニルアルコール/アクリル酸	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸ノド/アクリルアミド	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ビニルアルコール/無水マレイン酸エステル	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イソブチル/マレイン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	澱粉/アクリロニトリルグラフト	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カルボキシメチルセルロースカルシウム塩	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
皮膚接着力	5	5	5	5	5	4	4.5	5	5	4	4.5	5	5	4	4.5	4.5	5	2	2	4	5	4	4
糊残り	4	1	1	1	2	4	5	4	4	4	5	4	4	4	4	5	1	5	5	3	1	3	3
高温時のだれ	1	1	1	1	2	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4.5	1	4.5	4.5	3	1	1	2
100%モジュラス (g/cm)	—	—	—	—	—	127	198	77	60	87	123	76	120	88	62	153	82	134	142	138	44	97	111

* PAA・Na = ポリアクリル酸ナトリウム

(評価方法)

皮膚接着力、皮膚糊残りの評価は、上記組成物を1mm厚に製膜し、不織布と貼り合わせ3×10cmの試験片を作成し、人体に貼着し、貼着後30分後に皮膚から剥離してその状態を観察した。パネルは10名であり、評点は5点法で5段階評価を行い、点数が高いほど良好な特性を示している。

高温時のだれの評価は、サンプルをガラス板に貼付けしたのち、ビニール袋に入れて40℃の温度の高温室に2時間放置し、その後直ちに剥離してガラス板上に残った組成物の状態を観察し上記と同様5段階の評点を与えて行った。

100%モジュラスは、ゲル強度の指標となるものであり、組成物を厚み1mmで3×4cmの大きさに切り抜き丸めて測定用サンプルとし、これをチャック間距離20mmに設定したテンシロンに装着し、300mm/minの速度で引張って測定した。この値の大きい程ゲル強度の強いことを示している。

第1表の結果から、実施例 (Na ⑥ ~ Na ⑭) の含

水弾性体組成物は、いずれも優れた特性を有しており、特に吸水性ポリマーとしてビニルアルコール-アクリル酸共重合体を使用したものが最も優れた特性を示していることがわかる。これに対して、Na 1 ~ Na 5 の比較例は吸水ポリマーを用いていないため成績が悪く、Na 17 の比較例はポリアクリル酸一価塩の使用量がこの発明の範囲を下まわっており、Na 18 の比較例は逆に上まわっており、いずれも成績が悪い。また、Na 19 の比較例は吸水ポリマーの使用量がこの発明の範囲を上まわっており、吸水ポリマーを使用していない Na 1 ~ Na 5 と同様、成績が悪い。Na 20 の比較例は多価アルコールの使用量がこの発明の範囲を下まわっており、Na 21 の比較例は逆に上まわっておりいずれも成績が悪い。また Na 22 の比較例は水の使用量がこの発明の範囲を下まわり、Na 23 の比較例は逆に上まわっており、双方共やはり成績は悪くなっている。

(実施例2)

重量平均分子量200万のポリアクリル酸カリウム (化学量論的中和率55%) 14重量部 (以

下「部」と略す)とビニルアルコール-アクリル酸共重合体1部とをグリセリン85部に添加し、ブラネタリーミキサーにより充分混合分散させたのち、80℃に加熱し約30分間加熱を続けた。つぎにこれに、カンフル、メントール、サリチル酸メチルを乳化させた乳化液を6部添加し、得られた混合液100部に対して水40部を徐々に滴下し、混合しながら60℃の温度で約2時間攪拌した。得られた含水弾性体組成物を製膜し、不織布と貼り合わせてハツブ剤を作製した。このハツブ剤は、吸水性ポリマーとしてビニルアルコール-アクリル酸共重合体を用いた前記第1表のNa⑦の実施例と同様の優れた特性を示した。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征 章



PAT-NO: JP361261341A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61261341 A
TITLE: WATER-CONTAINING ELASTOMER
COMPOSITION
PUBN-DATE: November 19, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONNO, MASAYUKI	
SASAKI, HIROAKI	
NOMURA, YOICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NITTO ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP60103350
APPL-DATE: May 15, 1985

INT-CL (IPC): C08L033/02 , A61K007/00 ,
A61K009/70

US-CL-CURRENT: 524/386

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition which forms a tough gel skeleton holding a liquid uniformly and is useful as a base for cataplasmas or packs, comprising a specified monovalent metal salt of

polyacrylic acid, a water-absorptive polymer, water and a polyhydric alcohol.

CONSTITUTION: A water-containing composition is obtained by kneading 5~30wt% monovalent metal salt of polyacrylic acid (A) of a weight-average MW $\geq 5 \times 10^5$ and a stoichiometric degree of neutralization of 50~100% with 0.1~30wt% water-absorptive polymer (B) (e.g., vinyl alcohol/acrylic acid copolymer), 5~50wt% water (C) and 30~80wt% polyalcohol (D) (e.g., glycerol) at 100°C or below under an applied shearing force. 100pts. wt. this composition is mixed with, if necessary, 1~10pts.wt. tackifying agent (e.g., isoprene/maleic acid copolymer), an inorganic filler, a colorant, an antioxidant, etc., and the mixture is formed into a sheet or a film.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio